

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



10/532791



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
3. Juni 2004 (03.06.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/046059 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C04B 22/14,
22/08, 40/00, 28/02 // 104/10

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/012579

(22) Internationales Anmeldedatum:
11. November 2003 (11.11.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
02025871.1 19. November 2002 (19.11.2002) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): SIKA TECHNOLOGY AG [CH/CH]; Zugerstrasse
50, CH-6340 Baar (CH).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SOMMER, Marcel
[CH/CH]; Schösslistrasse 4, CH-8422 Pfungen (CH).
MÄDER, Urs [CH/CH]; Schwalbenweg 81, CH-8500
Frauenfeld (CH). WOMBACHER, Franz [CH/CH]; Reb-
bergstrasse 4, CH-8917 Oberlunkhofen (CH). LINDLAR,
Benedikt [DE/DE]; Kirchgasse 9, 78464 Konstanz (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD,
GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,
MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD,
TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: SOLIDIFICATION AND HARDENING ACCELERATOR FOR HYDRAULIC BINDING AGENTS AND METHOD
FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung: ERSTARRUNGS- UND ERHÄRTUNGSBESCHLEUNIGER FÜR HYDRAULISCHE BINDEMittel SO-
WIE VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to a solidification and hardening accelerator for hydraulic binding agents, containing aluminium
sulfate $Al_2(SO_4)_3$, aluminium hydroxide $Al(OH)_3$, and a mineral acid, in an aqueous solution. Preferably, said solidification and
hardening accelerator contains between 10 and 50 % of aluminium sulfate $Al_2(SO_4)_3$, between 5 and 30 % of aluminium hydroxide
 $Al(OH)_3$, and between 0.5 and 10 % of a mineral acid, in an aqueous solution.

(57) Zusammenfassung: Ein Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger für hydraulische Bindemittel, um-fasst: $Al_2(SO_4)_3$ Alu-
miniumsulfat, $Al(OH)_3$ Aluminiumhydroxid und Mineralsäure in wässriger Lösung. Vorzugsweise umfasst der Erstarrungs- und
Erhärtungsbeschleuniger: 10-50 % $Al_2(SO_4)_3$ Aluminiumsulfat, 5-30 % $Al(OH)_3$ Aluminiumhydroxid, 0.5-10 % einer Mineralsäure
in wässriger Lösung.

WO 2004/046059 A1

ERSTARRUNGS- UND ERHÄRTUNGSBESCHLEUNIGER FÜR HYDRAULISCHE BINDEMittel SOWIE VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG

5

Technisches Gebiet

Die Erfindung geht aus von einem Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger für
10 hydraulische Bindemittel nach dem Oberbegriff des ersten Anspruches.
Die Erfindung geht ebenfalls aus von einem Verfahren zur Herstellung eines
Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger für hydraulische Bindemittel nach dem
Oberbegriff des unabhängigen Verfahrensanspruches.

15

Stand der Technik

Es sind viele Substanzen bekannt, welche das Abbinden und Erhärten von Beton
beschleunigen. Gebräuchlich sind beispielsweise stark alkalisch reagierende Stoffe
20 wie Alkalihydroxide, Alkalicarbonate, Alkalisilikate, Alkalialuminate und Erdalka-
lichchloride. Bei den stark alkalisch reagierenden Stoffen können jedoch uner-
wünschte Belästigungen des Verarbeiters, wie Verätzungen, auftreten und sie re-
duzieren die Endfestigkeit und die Dauerhaftigkeit des Betons.

25 Aus der EP 0 076 927 B1 sind alkalifreie Abbindebeschleuniger für hydraulische
Bindemittel bekannt, welche diese Nachteile vermeiden sollen. Zur Beschleuni-
gung des Abbindens und Erhärtens eines hydraulischen Bindemittels, wie Ze-
ment, Kalk, hydraulischer Kalk und Gips sowie daraus hergestelltem Mörtel und
Beton, werden dem Gemisch, welches das genannte Bindemittel enthält, von 0.5
30 bis 10 Gew.%, bezogen auf das Gewicht dieses Bindemittels, eines alkalifreien
Abbinde- und Erhärtungsbeschleuniger zugegeben, wobei dieser Beschleuniger
Aluminiumhydroxid enthält.

Solche Mörtel und Betone sind durch das beschleunigte Abbinden und Erhärten besonders gut geeignet als Spritzmörtel und -beton.

Aus der EP 0 946 451 B1 sind Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger in gelöster Form für hydraulische Bindemittel bekannt, welche beim Spritzen des Betons leichter dem Beton zugemischt werden können. Ein solcher Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger besteht unter anderem aus Aluminiumhydroxid, Aluminiumsalzen und organischen Karbonsäuren. Nachteil solcher Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger ist jedoch die Stabilität der Lösung.

Darstellung der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, bei einem Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger für hydraulische Bindemittel der eingangs genannten Art eine möglichst hohe Beschleunigungswirkung bei möglichst langer Lebensdauer des Beschleunigers zu erzielen.

Erfindungsgemäss wird dies durch die Merkmale des ersten Anspruches erreicht.

Die Vorteile der Erfindung sind unter anderem darin zu sehen, dass durch die erfindungsgemässen Beschleuniger eine hohe Stabilität, d.h. Stabilisierung der Beschleuniger-Lösung erzielt wird und dass eine hohe Beschleunigung für das Abbinden und Erhärten von hydraulischen Bindemitteln erzielt wird.

Hydraulische Bindemittel mit Zusatz des erfindungsgemässen Beschleunigers können aufgrund ihres beschleunigten Erstarrungs- und Erhärtungsverhaltens vorteilhafterweise durch Spritzen verarbeitet werden.

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen.

Weg zur Ausführung der Erfindung

Ein erfindungsgemässer Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger für hydraulische Bindemittel umfasst:

- 5 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ Aluminiumsulfat, $\text{Al}(\text{OH})_3$ Aluminiumhydroxid und Mineralsäure in wässriger Lösung.

Ein solcher erfindungsgemässer Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger besteht vorteilhafterweise im wesentlichen aus (in Gew.-%):

- 10 - 10 - 50% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ Aluminiumsulfat,
- 5 - 30% $\text{Al}(\text{OH})_3$ Aluminiumhydroxid,
- 0.5 - 10% Mineralsäure,
- 0 - 10% Alkanolamin,
- 0 - 5.0% Fliessmittel,
15 - 0 - 20% Stabilisator,
in wässriger Lösung.

- Als Mineralsäure wird vorzugsweise Phosphor- und Borsäure verwendet, es können jedoch auch andere gleichwirkende Mineralsäuren wie Salpetersäure, Schwefelsäure, usw. verwendet werden.

Als Alkanolamin wird vorteilhafterweise Diethanolamin verwendet.

Als Fliessmittel wird vorteilhafterweise Polycarboxylate und besonders vorteilhaft Sika ViscoCrete®, insbesondere Sika ViscoCrete® 20HE, verwendet.

Als Stabilisator wird vorteilhafterweise Silicasol verwendet.

- 25 Besonders vorteilhafte Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger bestehen im wesentlichen aus (in Gew.-%):

- 30 - 50% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ Aluminiumsulfat, insbesondere 40 - 45%, und / oder
- 5 - 20% $\text{Al}(\text{OH})_3$ Aluminiumhydroxid, insbesondere 10 - 17%, und / oder
30 - 0.5 - 8% Mineralsäure und / oder
- 0 - 5% Alkanolamin und / oder
- 0.1 - 3.0% Fliessmittel, insbesondere 0.1 bis 1.0 % und / oder
- 0 - 10% Stabilisator.

Weiter ist es vorteilhaft, den Mineralsäureanteil von 0.5 - 10% als H_3PO_4 Phosphorsäure und / oder H_3BO_3 Borsäure zuzugeben. Besonders vorteilhafte Bereiche liegen bei 1 - 5% H_3PO_4 Phosphorsäure und / oder 0.5 – 3.0% H_3BO_3 Borsäure.

Es wurden mehrere Proben eines erfindungsgemässen Beschleunigers in den oben angegebenen Bereichen hergestellt. Die Zusammensetzung dieser Proben ist in den folgenden Beispielen angegeben.

Beispiel 1:

7.60 kg Aluminiumhydroxid $\text{Al}(\text{OH})_3$ wird einer Lösung von 22.50 kg Aluminiumsulfat mit Kristallwasser $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 14 \text{ H}_2\text{O}$ in 17.06 kg Wasser H_2O bei 70 – 80°C zugegeben. Nachfolgend wird der so erhaltenen Lösung 1.14 kg einer Phosphorsäurelösung H_3PO_4 (75%), 2 kg eines Silicasols (10% Feststoffgehalt) und 1.70 kg eines Korrosionsinhibitors, einer 90% Lösung von Diethanolamin, zugegeben und diese Mischung eine halbe Stunde gerührt.

Die Stabilität dieser Mischung betrug mindestens 70 Tage.

Beispiel 2:

7.60 kg Aluminiumhydroxid $\text{Al}(\text{OH})_3$ wird einer Lösung von 22.50 kg Aluminiumsulfat mit Kristallwasser $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 14 \text{ H}_2\text{O}$ in 14.86 kg Wasser H_2O bei 70 – 80°C zugegeben. Nachfolgend werden der erhaltenen Lösung 2.84 kg einer Phosphorsäurelösung H_3PO_4 (75%), 0.50 kg Polycarboxylate, z.B. Sika ViscoCrete® 20HE welches ein Hochleistungsverflüssiger darstellt, und 1.70 kg eines Korrosionsinhibitors, einer 90% Lösung von Diethanolamin, zugegeben und diese Mischung eine halbe Stunde gerührt.

Die Stabilität dieser Mischung betrug mindestens 70 Tage.

Beispiel 3:

8.00 kg Aluminiumhydroxid $\text{Al}(\text{OH})_3$ wird einer Lösung von 22.50 kg Aluminiumsulfat mit Kristallwasser $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 14 \text{ H}_2\text{O}$ in 16.56 kg Wasser H_2O bei 70 – 80°C zugegeben. Nachfolgend werden der erhaltenen Lösung 1.14 kg einer Phosphorsäurelösung H_3PO_4 (75%), 0.10 kg Borsäure H_3BO_3 und 1.70 kg eines Korrosionssinhibitors, einer 90% Lösung von Diethanolamin zugegeben und diese Mischung eine halbe Stunde gerührt.

Die Stabilität dieser Mischung betrug mindestens 70 Tage.

10

Beispiel 4:

8.10 kg Aluminiumhydroxid $\text{Al}(\text{OH})_3$ wird einer Lösung von 20.60 kg Aluminiumsulfat mit Kristallwasser $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 14 \text{ H}_2\text{O}$ in 21.00 kg Wasser H_2O bei 70 – 80°C zugegeben. Nachfolgend wird der so erhaltenen Lösung 0.30 kg einer Borsäure H_3BO_3 zugegeben und diese Mischung eine halbe Stunde gerührt.

Die Stabilität dieser Mischung betrug mindestens 70 Tage.

20

Beispiel 5:

8.00 kg Aluminiumhydroxid $\text{Al}(\text{OH})_3$ wird einer Lösung von 21.00 kg Aluminiumsulfat mit Kristallwasser $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 14 \text{ H}_2\text{O}$ in 20.00 kg Wasser H_2O bei 70 – 80°C zugegeben. Nachfolgend werden der erhaltenen Lösung 1.00 kg einer Borsäure H_3BO_3 und 0.50 kg Polycarboxylate, z.B. Sika ViscoCrete® 20HE welches ein Hochleistungsverflüssiger darstellt, zugegeben und diese Mischung eine halbe Stunde gerührt.

Die Stabilität dieser Mischung betrug mindestens 70 Tage.

30

Dem hydraulischen Bindemittel können 0.1 bis 10 Gew.-% des erfindungsgemäßen Beschleunigers zugegeben werden.

Zur Bestimmung der Wirksamkeit des erfindungsgemässen Beschleunigers nach den Beispielen 1 bis 5 wurde Portlandzement jeweils 6% des Beschleunigers nach den oben genannten Beispielen zugemischt und Penetrometerwerte ermittelt. In der folgenden Tabelle sind die Penetrometerwerte mit der jeweilige Zeitdauer, bis eine Festigkeit von 200g, 600g und 2200g erreicht wird angegeben. Diese Penetrometerwerte wurden mit einer Nadel mit 3mm Durchmesser und mit einem Prüfgerät von RMU ermittelt.

Als Vergleich wurde eine Probe aus Portlandzement ohne Beschleuniger verwendet und die Penetrometerwerte für die gleiche Probenzusammensetzung wenn der Beschleuniger ersatzlos gestrichen wurde respektive wenn der Beschleuniger durch eine entsprechende Menge Wasser ersetzt wurde ermittelt.

| Penetrometerwert bei | 200g | 600g | 2200g |
|--|---------|---------|---------|
| Beispiel 1 | 5 min | 7 min | 15 min |
| Beispiel 2 | 6 min | 8 min | 16 min |
| Beispiel 3 | 6 min | 9 min | 20 min |
| Beispiel 4 | 7 min | 14 min | 40 min |
| Beispiel 5 | 12 min | 20 min | 55 min |
| Probe ohne Beschleuniger | 450 min | 485 min | 540 min |
| Probe ohne Beschleuniger mit Anteil Wasser | 490 min | 522 min | 579 min |

Die nach den Beispielen 1 bis 5 hergestellten Beschleuniger ergaben somit Lösungen, die genügende Beschleunigungswerte aufweisen und für eine genügend lange Zeitdauer stabil bleiben.

Die erfindungsgemässen Beschleuniger können auch für andere hydraulische Bindemittel als Zement wie Mischzemente, Kalk, hydraulischer Kalk und Gips und daraus hergestelltem Mörtel und Beton verwendet werden.

Selbstverständlich ist die Erfindung nicht auf das gezeigte und beschriebene Ausführungsbeispiel beschränkt. Die in wässriger Lösung vorliegenden Beschleuniger können auch getrocknet, z.B. durch ein allgemein bekanntes Sprühtrockenverfahren, verwendet werden. Das so erhaltene getrocknete Pulver, welches leicht in

- 5 Wasser löslich ist, wird vor der Verwendung in Wasser aufgelöst und dann wie der flüssige Beschleuniger verwendet. Die nach den Beispielen 1 bis 5 hergestellten Proben können auch in einem Temperaturbereich von Raumtemperatur RT bis 90°C hergestellt werden, vorzugsweise jedoch in einem Bereich von 50 bis 80°C.

Patentansprüche

- 5 1. Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger für hydraulische Bindemittel, umfassend:
 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ Aluminiumsulfat, $\text{Al}(\text{OH})_3$ Aluminiumhydroxid und Mineralsäure in wässriger Lösung.
- 10 2. Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, (in Gew.-%),
dass der Aluminiumsulfatanteil 10 - 50% und / oder der Aluminiumhydroxidanteil 5 - 30% und / oder der Mineralsäureanteil 0.5 - 10% umfasst.
- 15 3. Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, (in Gew.-%),
dass der Aluminiumsulfatanteil 30 - 50% und / oder der Aluminiumhydroxidanteil 5 - 20% umfasst.
- 20 4. Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, (in Gew.-%),
dass der Aluminiumsulfatanteil 40 - 45% und / oder der Aluminiumhydroxidanteil 10 - 17% und / oder der Mineralsäureanteil 0.5 - 8% umfasst.
- 25 5. Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Mineralsäureanteil (in Gew.-%) 1 - 5% H_3PO_4 Phosphorsäure und / oder 0.5 - 3.0% H_3BO_3 Borsäure umfasst.

6. Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
5 dass (in Gew.-%) 0 - 10% Alkanolamin und / oder 0 - 5.0% Fließmittel und / oder 0 – 20% Stabilisator vorliegen.
7. Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
10 dadurch gekennzeichnet,
dass (in Gew.-%) 0 - 5% Alkanolamin und / oder 0 – 10% Stabilisator und / oder 0 - 3.0% Fließmittel vorliegen.
8. Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger nach Anspruch 6 oder 7,
15 dadurch gekennzeichnet,
dass das Alkanolamin ein Diethanolamin ist.
9. Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger nach Anspruch 6 oder 7,
dadurch gekennzeichnet,
20 dass der Stabilisator ein Silicasol ist.
10. Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger nach Anspruch 6 oder 7,
dadurch gekennzeichnet,
25 dass das Fließmittel ein Polycarboxylate ist.
11. Verfahren zur Herstellung eines Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger,
dadurch gekennzeichnet,
30 dass ein in wässriger Lösung vorliegender Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger nach Anspruch 1 bis 10 getrocknet wird, insbesondere durch ein Sprühtrockenverfahren.

12. Verfahren zur Herstellung eines Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger nach Anspruch 11,
dadurch gekennzeichnet,
dass die erhaltene getrocknete Mischung vor der Zugabe zum hydraulischen Bindemittel in Wasser gelöst wird.
13. Verfahren zur Herstellung eines Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger nach einem der Ansprüche 1 bis 10,
dadurch gekennzeichnet,
dass bei der Herstellung der wässrigen Lösung und der Zugabe der Komponenten bei der Herstellung der Lösung diese in einem Bereich von Raumtemperatur bis 90°C erwärmt wird.
14. Verfahren zur Herstellung eines Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger nach Anspruch 13,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Lösung auf 50 – 80°C erwärmt wird.
15. Verfahren zur Beschleunigung des Abbindens und Erhärtens von hydraulischen Bindemitteln sowie daraus hergestelltem Mörtel oder Beton,
dadurch gekennzeichnet,
dass einem Gemisch, welches hydraulische Bindemittel enthält, einen Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger nach den Ansprüchen 1 bis 12 in einer Menge von 0.1 bis 10 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des hydraulischen Bindemittels zugegeben wird.
16. Verwendung des Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger nach Anspruch 1 bis 12 in einem Spritzbeton oder Spritzmörtel.